

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052722

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C01G 51/00

H01M 4/86

H01M 8/12

(21)Application number : 11-228446

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 12.08.1999

(72)Inventor : TAMAO YOSHITAKA
KURODA KIYOSHI
KOMADA KIICHI

(54) SOLID OXIDE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the voltage drop in an air electrode layer, lower the overvoltage of an air electrode and thereby improve the output characteristic of a fuel cell by forming an electrolyte layer with an oxide ion conductor, by forming the air electrode with an oxide ion mixture conductor and by forming an intermediate layer on an interface of the electrolyte layer on the air electrode layer side.

SOLUTION: In this solid oxide type fuel cell, an electrolyte layer is formed of an oxide ion conductor having a composition of formula I, and an air electrode layer is formed of an oxide ion mixture conductor having a composition of formula II. Since an intermediate layer is present between the electrolyte layer and the air electrode layer, ionizing reaction resistance of O₂ is lowered on the air electrode layer side, so that the ionization of O₂ is accelerated and the overvoltage of the air electrode is reduced. In formula I, Ln1 is Ln, Ce, Pr or Nd, A is Sr, Ca or Ba, B1 is Mg, Al or In, B2 is Co, Fe, Ni or Cu, x is 0.05-0.3, y is 0.025-0.29 and z is 0.01-0.15; and in formula II, Ln2 is La or Sm, D is Fe or Cu, x is 0.05-0.8, y is 0-0.9 and d is 0.04-0.3.

Ln1: Ln, Ce, Pr or Nd, A: Sr, Ca or Ba, B1: Mg, Al or In, B2: Co, Fe, Ni or Cu, x: 0.05-0.3, y: 0.025-0.29, z: 0.01-0.15 I

Ln2: La or Sm, D: Fe or Cu, x: 0.05-0.8, y: 0-0.9, d: 0.04-0.3 II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fuel cell of the solid acid ghost mold which has the cel constituted by pinching an electrolyte layer by the fuel electrode layer and the air electrode layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell which contains the fuel electrode layer which consists of mixture with the matter which constitutes the interlayer who consists of YSZ including either or the both sides of TiO₂ and CeO₂ formed on the solid-electrolyte layer which consists of 2OY₃ stabilization ZrO₂ (YSZ), and this solid-electrolyte layer, and either or the both sides and the above-mentioned interlayer of the metal nickel formed on this interlayer and Oxidation nickel as the former and this kind of a fuel cell is indicated (JP,7-254418,A). In this fuel cell, the contact resistance of the interface of a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer can be lowered by work of the electronic conductivity ingredient of the TiO₂ and the CeO₂ grade in an interlayer. That is, the current pass of an electrolyte layer and a fuel electrode layer can be made [many] by giving an interlayer electronic conductivity. Consequently, a fuel cell with high generation efficiency can be obtained now.

[0003] It has the cel to which between two or more single components which consist of the fuel electrode layer, solid state electrode layer, and air electrode layer which were prepared on the substrate on the other hand was electrically connected by the interconnector, and the cel of the fuel cell with which the precise air electrode layer which makes precise structure rather than an air electrode layer between this interconnector and air pole was prepared is indicated (JP,11-73976,A). In the cel of this fuel cell, since the electric touch area by the side of the air electrode layer of an interconnector increases, the electric resistance in the contact part by the side of the air electrode layer of an interconnector comes to decrease substantially and internal resistance decreases substantially, generation-of-electrical-energy capacity can be improved.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, in the fuel cell shown in above-mentioned conventional JP,7-254418,A By the interlayer between a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer, the contact resistance of the interface of a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer in the cel of the fuel cell shown in lowering and JP,11-73976,A Although the electric touch area of an interconnector and an air electrode layer was increased and electric resistance was reduced by the precise air electrode layer between an interconnector and an air electrode layer, the voltage drop in an air electrode layer was still large, and since the air pole overvoltage was high, there was still room of an improvement. The object of this invention is by making small the voltage drop in an air electrode layer, and making an air pole overvoltage low to offer the solid acid ghost mold fuel cell which can improve output characteristics.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Invention concerning claim 1 is amelioration of the solid acid ghost mold fuel cell with which the cel 12 was constituted by pinching the electrolyte layer 16 by the fuel electrode layer 13 and the air electrode layer 14, as shown in drawing 1 . The electrolyte

layer 16 is the oxide ion conductor expressed with the following general formula (1), an air electrode layer 14 is the oxide ion mixed conductor expressed with the following general formula (2), and the place where interlayer 16a was formed in the interface by the side of the air electrode layer 14 of the electrolyte layer 16 has the characteristic configuration.

$\text{Ln}_{11-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{B}_1\text{B}_2\text{zO}_3-d$ (1)

However, Ln(s)1 are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of La, Ce, Pr, Nd, and Sm. A is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Sr, calcium, and Ba. B1 is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Mg, aluminum, and In. B-2s are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Co, Fe, nickel, and Cu, x is 0.05-0.3, y is 0.025-0.29, z is 0.01-0.15, (y+z) is 0.035-0.3 and d is 0.04-0.3.

$\text{Ln}_2\text{1-xSrxCo}_{1-y}\text{DyO}_3-d$ (2)

However, Ln2 is the element of either La and Sm and both sides, D is the element of either Fe and Cu and both sides, x is 0.05-0.8, y is 0-0.9, and d is 0.04-0.3.

[0006] With the solid acid ghost mold fuel cell indicated by this claim 1, since ionization reaction resistance of the oxygen molecule by the side of an air electrode layer 14 falls by existence of interlayer 16a between the electrolyte layer 16-air electrode layers 14, ionization of an oxygen molecule is promoted and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Moreover, since the contact nature of the electrolyte layer 16 and an air electrode layer 14 improves by existence of interlayer 16a, it is thought that an air pole overvoltage decreases. Consequently, since the voltage drop in an air electrode layer 14 can be made small, the output characteristics of a fuel cell 11 can be improved. In addition, in this description, an "oxide ion conductor" means the oxide ion conductor in a narrow sense with which oxide ion conductivity occupies most electrical conductivity. That is, both the electronic conduction nature called an electronic-ion mixed conductor or an oxide ion mixed conductor and oxide ion conductivity remove the ingredient which accounts for a big rate.

[0007] Moreover, as for the thickness of the above-mentioned interlayer 16a, it is desirable that it is 0.1-20 micrometers. Furthermore, as for the above-mentioned interlayer 16a, it is desirable that it is the compound expressed with the following general formula (3).

$\text{Ln}_{11-x-p}\text{A}_x\text{SmpGa}_{1-y-z}\text{qB}_1\text{B}_2\text{CoqO}_3-d$ (3)

However, Ln(s)1 are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of La, Ce, Pr, Nd, and Sm. A is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Sr, calcium, and Ba. B1 is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Mg, aluminum, and In. B-2s are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Co, Fe, nickel, and Cu. (y+z) is 0.035-0.3, x is 0.05-0.3, p is 0-0.2, y is 0.025-0.29, z is 0.01-0.15, q is 0-0.1, and d is [(p+q) is 0.01-0.3 and] 0.04-0.3.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing. As shown in drawing 1 and drawing 2, the solid acid ghost mold fuel cell 11 is equipped with the electrolyte layer 16 infixed between the fuel electrode layer 13 which touches fuels, such as hydrogen gas, the air electrode layer 14 of the porosity which touches air, and a fuel electrode layer 13 and an air electrode layer 14. A cel 12 is constituted when this fuel cell 11 pinches the electrolyte layer 16 by the fuel electrode layer 13 and the air electrode layer 14. Moreover, interlayer 16a is formed in the interface by the side of the air electrode layer 14 of the electrolyte layer 16.

[0009] The above-mentioned electrolyte layer 16 is an oxide ion conductor expressed with the following general formula (1).

$\text{Ln}_{11-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{B}_1\text{B}_2\text{zO}_3-d$ (1)

In the above-mentioned general formula (1), Ln1 is a lanthanoids system rare earth metallic element, and are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of La, Ce, Pr, Nd, and Sm. A is alkaline earth metal and is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Sr, calcium, and Ba. B1 is non-transition metals and is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists

of Mg, aluminum, and In. B-2 is transition metals and are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Co, Fe, nickel, and Cu. That is, the electrolyte layer of this invention is the multiple oxide of the 5 yuan system ($\text{Ln}+\text{A}+\text{Ga}+\text{B1}+\text{B-2}$) which made lanthanoids gallate (LnGaO_{3-d}) basic structure, and doped three kinds of elements, alkaline earth metal (A), non-transition metals (B1), and transition metals (B-2), to this.

[0010] Moreover, the electrolyte layer 16 expressed with a general formula (1) has a perovskite mold crystal structure, Ln element and A element of the above-mentioned general formula (1) occupy A site of the perovskite mold crystal structure shown by ABO_{3-d} , and Ga element, B1 element, and B-2 element occupy B site. Originally, when divalent metal (for example, the above-mentioned A element which occupies A site, the B1 above-mentioned element which occupies B site), and transition metals (the above-mentioned B-2 element which occupies B site) occupy a part of A site which trivalent metal occupies, and B site, an oxygen hole is produced and oxide ion conductivity appears by this oxygen hole. Therefore, as for an oxygen atomic number, only the part of this oxygen hole will decrease.

[0011] x of a general formula (1) -- the atomic ratio of A element -- it is -- 0.05 to 0.3 -- it is preferably set as the range of 0.10-0.25. the atomic ratio of yB1 element -- it is -- 0.025 to 0.29 -- it is preferably set as the range of 0.05-0.2. z -- the atomic ratio of B-2 element -- it is -- 0.01 to 0.15 -- it is preferably set as the range of 0.03-0.1. (y+z) -- 0.035 to 0.3 -- it is preferably set as the range of 0.10-0.25. x was limited to the range of 0.05-0.3 for electrical conductivity falling, when it separated from the above-mentioned range. Electrical conductivity becomes high so that, as for having limited z to the range of 0.01-0.15, z increases, but since the ion transference number (oxide ion conductivity comparatively) falls, the above-mentioned range turns into optimal range. Electrical conductivity becomes high as (y+z) becomes large, but since the ion transference number falls, having limited (y+z) to the range of 0.035-0.3 becomes the range where the above-mentioned range is the optimal.

[0012] In addition, d is set as the range of 0.04-0.3. a general formula (1) -- setting -- the atomic ratio of oxygen -- (3-d) -- having displayed (the atomic ratio of actual oxygen being three or less.) -- this is because it is difficult to change the number of oxygen holes not only with the class of alloying element (A, B1, and B-2) but with the class and amount of temperature, oxygen tension, and B-2 element, and to display the atomic ratio of oxygen on accuracy. Moreover, as a B-2 element, when Co, Fe, nickel, or Cu is used, electrical conductivity high also at a low temperature side (about 650 degrees C) is shown.

[0013] Moreover, an air electrode layer 14 is an oxide ion mixed conductor expressed with the following general formula (2).

$\text{Ln}_{21-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{DyO}_{3-d} \dots (2)$

In the above-mentioned general formula (2), Ln2 is a lanthanoids system rare earth metallic element, and is the element of either La and Sm and both sides. D is transition metals and is the element of either Cu and Fe and both sides. x of a general formula (2) -- the atomic ratio of Sr element -- it is -- 0.05 to 0.8 -- it is preferably set as the range of 0.25-0.55. y -- the atomic ratio of D element -- it is -- zero to 0.9 -- it is preferably set as the range of 0.20-0.80. x was limited to the range of 0.05-0.5 for electrical conductivity falling, when it separated from the above-mentioned range. y was limited to the range of 0-0.8 for electrical conductivity falling too, when 0.8 was exceeded. In addition, d is set as the range of 0.04-0.3 like d of a general formula (1).

[0014] Moreover, interlayer 16a is a compound expressed with the following general formula (3).

$\text{Ln}_{11-x-p}\text{A}_x\text{SmpGa}_{1-y-z-q}\text{B1}_y\text{B2}_z\text{CoqO}_{3-d} \dots (3)$

In the above-mentioned general formula (3), Ln(s)1 are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of La, Ce, Pr, Nd, and Sm like Ln1 of a general formula (1), and A is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Sr, calcium, and Ba like A of a general formula (1). B1 is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Mg, aluminum, and In like B1 of a general formula (1), and B-2s are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Co, Fe, nickel, and Cu like B-2 of a general formula (1).

[0015] x of a general formula (3) -- x of a general formula (1) -- the same -- the atomic ratio of

A element — it is — 0.05 to 0.3 — it is preferably set as the range of 0.10–0.25. y — y of a general formula (1) — the same — the atomic ratio of B1 element — it is — 0.025 to 0.29 — it is preferably set as the range of 0.05–0.2. z — z of a general formula (1) — the same — the atomic ratio of B-2 element — it is — 0.01 to 0.15 — it is preferably set as the range of 0.03–0.1. (y+z) — (y+z) of a general formula (1) — the same — 0.035 to 0.3 — it is preferably set as the range of 0.10–0.25. It is the same as that of the case of a general formula (1) to have limited to x, y and z, and (y+z) the above-mentioned range.

[0016] p of a general formula (3) — the atomic ratio of Sm element — it is — zero to 0.2 — it is preferably set as the range of 0.05–0.15 — having — q — the atomic ratio of Co element — it is — zero to 0.1 — it is preferably set as the range of 0.01–0.07. (p+q) — 0.01 to 0.3 — it is preferably set as the range of 0.06–0.22. p was limited to the range of 0–0.2 for electrical conductivity falling, when 0.2 was exceeded, and q was limited to the range of 0–0.1 for ion conductivity falling, when 0.1 was exceeded. (p+q) was limited to the range of 0.01–0.3 for ion conductivity falling less than 0.01, when reduction of an air pole overvoltage is not seen but 0.3 was exceeded. Moreover, as for the thickness of interlayer 16a, it is desirable to be set as the range of 0.1–20 micrometers, and it is still more desirable to be set as the range which is 1–10 micrometers. The thickness of interlayer 16a was limited to the range of 0.1–20 micrometers because it would be too thick and resistance loss would increase in less than 0.1 micrometers, if it was too thin, and a role of an interlayer was not played but 20 micrometers was exceeded.

[0017] Furthermore, a fuel electrode layer 13 is constituted by metals, such as nickel, is constituted by cermets, such as nickel-YSZ, or is constituted by the mixture with the compound expressed with nickel and a general formula (4).

$Ce_{1-m}Co_mO_{2-x}$ (4)

one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which C becomes from Sm, Gd, Y, and calcium in the above-mentioned general formula (4) — it is — m — the atomic ratio of C element — it is — 0.05 to 0.4 — it is preferably set as the range of 0.1–0.3. the volume ratio with the compound expressed with nickel and a general formula (4) — (95:5) (20:80) — it is preferably set as the range of — (90:10) (40:60). In addition, the sign 18 of drawing 2 is a charge collector which consists of platinum which has conductivity, and it is prepared so that air electrode layer 14 porous top face may be touched.

[0018] Thus, actuation of the constituted solid acid ghost mold fuel cell is explained. If hydrogen is circulated so that a fuel electrode layer 13 may be touched, air is circulated so that an air electrode layer 14 may be touched, and a load is electrically connected between the fuel electrode layer 13–air electrode layers 14 in this condition, hydrogen will serve as a fuel, air will serve as an oxidizer, a fuel electrode layer 13 will serve as a negative electrode, and an air electrode layer 14 will serve as a positive electrode, and a current will flow for a load. At this time, it is important in an air electrode layer 14 side that an oxygen molecule is ionized, become O^{2-} and this oxide ion moves in the inside of the electrolyte layer 16 which is an oxide ion conductor. Since ionization reaction resistance of the oxygen molecule by the side of an air electrode layer 14 is reduced when interlayer 16a exists between the electrolyte layer 16–air electrode layers 14 in this invention, ionization of an oxygen molecule is promoted and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Moreover, it is thought that an air pole overvoltage decreases by existence of the above-mentioned interlayer 16a since the contact nature of the electrolyte layer 16 and an air electrode layer 14 improves. Consequently, since the voltage drop in an air electrode layer 14 can be made small, the output characteristics of a fuel cell 11 can be improved.

[0019]

[Example] Next, the example of this invention is explained in detail with the example of a comparison.

As shown in <example 1> drawing 1, the electrolyte layer 16 40mm and whose thickness are 250 micrometers, and the diameter carried out [the fuel electrode layer 13 whose diameter is 20mm and whose thickness is 30 micrometers, and the diameter / 20mm and thickness] the laminating of the air electrode layer 14 which is 35 micrometers, and the disc-like cel 12 was formed. With a thickness of 0.2 micrometers interlayer 16a was formed in the interface by the side of the air

electrode layer 14 of the electrolyte layer 16 of this cel 12. In addition, the electrolyte layer 16 was an oxide ion conductor which has the presentation $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-d}$, and the air electrode layer 14 was an oxide ion mixed conductor which has the presentation $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$. Moreover, interlayer 16a was a compound which has the presentation $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.15}\text{Sm}_{0.1}\text{Ga}_{0.775}\text{Mg}_{0.125}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-d}$, and the fuel electrode layer 13 was the mixture of nickel and the compound which has the presentation of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$. The cel 12 of the above-mentioned fuel cell 11 was made into the example 1.

[0020] Except for a <example 2> interlayer's thickness having been 1 micrometer, the cel was formed like the example 1. This cel was made into the example 2.

Except for a <example 3> interlayer's thickness having been 4 micrometers, the cel was formed like the example 1. This cel was made into the example 3.

Except for a <example 4> interlayer's thickness having been 10 micrometers, the cel was formed like the example 1. This cel was made into the example 4.

Except for a <example 5> interlayer's thickness having been 20 micrometers, the cel was formed like the example 1. This cel was made into the example 2.

[0021] Except for the <example 1 of comparison> interlayer not having been formed, the cel was formed like the example 1. This cel was made into the example 1 of a comparison.

Except for the <example 2 of comparison> interlayer's thickness having been 50 micrometers, the cel was formed like the example 1. This cel was made into the example 2 of a comparison.

Except for the <example 3 of comparison> interlayer's thickness having been 100 micrometers, the cel was formed like the example 1. This cel was made into the example 3 of a comparison.

[0022] As shown in <comparative study and assessment> drawing 3, the 1st circuit 21 was connected between the fuel electrode layer 13 of each cel 12 of examples 1-5 and the examples 1-3 of a comparison, and the air electrode layer 14, and DC power supply 25, the ammeter 26, and open/close switch 27 of the 0.01-ohm resistors 24 and 5V were connected to the serial in this circuit 21. Moreover, the 2nd circuit 22 was connected to the side face of the electrolyte layer 16 for the reference pole 28 between anchoring, and this reference pole 28 and air electrode layer 14, and the 1st voltmeter 31 was connected to this 2nd circuit 22. Furthermore, the 3rd circuit 23 was connected between the fuel electrode layer 13 and the air electrode layer 14, and the 2nd voltmeter 32 was connected to this 3rd circuit 23. The electrical potential difference between the air electrode layer 14- reference poles 28 decreased depending on time amount immediately after current density's repeating a sink for the current of 0.5 A/cm², repeating energization and cutoff for this current at intervals of about 40n second in the 1st circuit 21 of the above, and intercepting the above-mentioned current was measured with the 1st voltmeter 31. That is, the air pole overvoltage V1 was measured the 1st voltmeter 31 by the current interruption method. Moreover, the electrical potential difference between the air electrode layer 14-fuel electrode layers 13 when current density passes the current of 0.5 A/cm² in the 1st circuit 21 was measured with the 2nd voltmeter 32, and the generated output consistency of a cel 12 was measured. The above-mentioned measurement result is shown in a table 1 with the thickness and current density of interlayer 16a.

[0023]

[A table 1]

	中間層 の厚さ (μm)	電流 密度 (A/cm^2)	空気極 過電圧 (V)	空気極層－ 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm^2)
実施例 1	0.2	0.5	0.025	0.705	352.5
実施例 2	1	0.5	0.012	0.718	359
実施例 3	4	0.5	0.010	0.720	360
実施例 4	10	0.5	0.015	0.715	357.5
実施例 5	20	0.5	0.020	0.710	355
比較例 1	0	0.5	0.05	0.680	340
比較例 2	50	0.5	0.2	0.530	265
比較例 3	100	0.5	0.4	0.330	165

[0024] In the cel of the example 1 of a comparison without an interlayer, and an interlayer's comparatively thick examples 2 and 3 of a comparison, the air pole overvoltage was high and the electrical potential difference and generated output consistency between air electrode layer-fuel electrode layers were low so that clearly from a table 1. To these, in the examples 1-5, the air pole overvoltage became low and the electrical potential difference and generated output consistency between air electrode layer-fuel electrode layers became high. It turned out that a voltage drop [in / in the direction of examples 1-5 / an air electrode layer] becomes low, and the output characteristics of a fuel cell improve from the examples 1-3 of a comparison by this.

[0025]
[Effect of the Invention] Since according to this invention constitute a cel, an electrolyte layer is an oxide ion conductor, an air electrode layer is an oxide ion mixed conductor and the interlayer was formed in the interface by the side of the air electrode layer of an electrolyte layer by pinching an electrolyte layer by the fuel electrode layer and the air electrode layer as stated above, ionization reaction resistance of the oxygen molecule by the side of an air electrode layer falls by existence of an interlayer, ionization of an oxygen molecule is promoted, and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Moreover, since the contact nature of an electrolyte layer and an air electrode layer improves by existence of an interlayer, it is thought that an air pole overvoltage decreases. Consequently, since the voltage drop in an air electrode layer can be made small, the output characteristics of a fuel cell can be improved. Moreover, an interlayer's thickness can be set as the range of 0.1-20 micrometers, or the presentation expressed with a general formula ($\text{Ln}_{11-x-p}\text{AxSmpGa}_{1-y-z-q}\text{B}_1\text{yB}_2\text{zCoqO}_{3-d}$) in an interlayer, then the above-mentioned effectiveness can be more notably done so.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-52722
(P2001-52722A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 1 8
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	U 5 H 0 2 6
8/12		8/12	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-228446
(22)出願日 平成11年8月12日(1999.8.12)

(71)出願人 000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(72)発明者 玉生 良孝
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内
(72)発明者 黒田 潔
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内
(74)代理人 100085372
弁理士 須田 正義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池

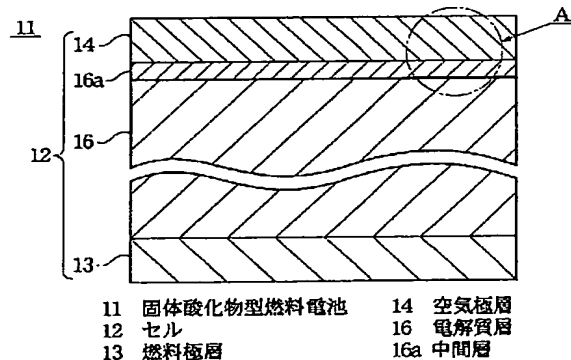
(57)【要約】

【課題】 空気極層における電圧降下を小さくして空気極過電圧を低くすることにより、燃料電池の出力特性を向上する。

【解決手段】 燃料極層13と空気極層14とにより電解質層16を挟持することによりセル12が構成され、電解質層16が次の一般式(1)で表される酸化物イオン伝導体であり、空気極層14が次の一般式(2)で表される酸化物イオン混合伝導体であって、電解質層16の空気極層14側の界面に中間層16aが形成される。

$$\text{Ln}1_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{B}_1\text{B}_2\text{O}_{3-d} \quad \dots\dots$$

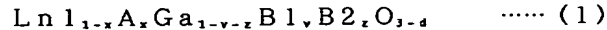
(1)

$$\text{Ln}2_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{D}_y\text{O}_{3-d} \quad \dots\dots (2)$$


1

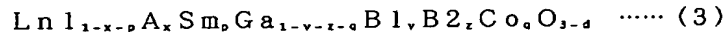
【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極層(13)と空気極層(14)とにより電解質層(16)を挟持することによりセル(12)が構成された固体酸化物型燃料電池において、前記電解質層(16)が次の一般式(1)で表される酸化物イオン伝導体であり、



但し、Ln1はLa、Ce、Pr、Nd及びSmからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；AはSr、Ca及びBaからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；B1はMg、Al及びInからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；B2はCo、Fe、Ni及びCuからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；xは0.05～0.3；yは0.025～0.29；zは0.01～0.15；(y+z)は0.035～0.3；dは0.04～0.3である。

*



但し、Ln1はLa、Ce、Pr、Nd及びSmからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；AはSr、Ca及びBaからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；B1はMg、Al及びInからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；B2はCo、Fe、Ni及びCuからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素；xは0.05～0.3；pは0～0.2；yは0.025～0.29；zは0.01～0.15；qは0～0.1；(y+z)は0.035～0.3；(p+q)は0.01～0.3；dは0.04～0.3である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料極層と空気極層とにより電解質層を挟持して構成されたセルを有する固体酸化物型の燃料電池に関するものである。

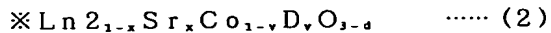
【0002】

【従来の技術】従来、この種の燃料電池として、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)からなる固体電解質層と、この固体電解質層上に形成された TiO_2 及び CeO_2 のいずれか一方又は双方を含むYSZからなる中間層と、この中間層上に形成された金属Ni及び酸化Niのいずれか一方又は双方と上記中間層を構成する物質との混合物からなる燃料電極層とを含む燃料電池が開示されている(特開平7-254418号)。この燃料電池では、中間層中の TiO_2 や CeO_2 等の電子導電性材料の働きにより、固体電解質層と燃料極層との界面の接触抵抗を下げることができる。即ち、中間層に電子導電性を持たせることにより、電解質層と燃料極層との電流パスを多くすることができる。この結果、発電効率の高い燃料電池を得ることができるようになってきている。

【0003】一方、基板上に設けられた燃料極層、固体電極層及び空気極層からなる複数の単素子間がインタコネクタで電氣的に接続されたセルを有し、このインタコ

2

* 前記空気極層(14)が次の一般式(2)で表される酸化物イオン混合伝導体であって、前記電解質層(16)の前記空気極層(14)側の界面に中間層(16a)が形成されたことを特徴とする固体酸化物型燃料電池。



但し、Ln2はLa及びSmのいずれか一方又は双方の元素；DはFe及びCuのいずれか一方又は双方の元素；xは0.05～0.8；yは0～0.9；dは0.04～0.3である。

【請求項2】 中間層(16a)の厚さが0.1～20μmである請求項1記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項3】 中間層(16a)が次の一般式(3)で表される請求項1又は2記載の固体酸化物型燃料電池。

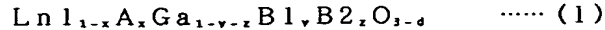
ネクタと空気極との間に空気極層よりも緻密構造をなす緻密空気極層が設けられた燃料電池のセルが開示されている(特開平11-73976号)。この燃料電池のセルでは、インタコネクタの空気極層側との電氣的な接触面積が増大し、インタコネクタの空気極層側との接触部分での電気抵抗が大幅に低減するようになり、内部抵抗が大幅に少なくなるので、発電能力を向上できるようになっている。

【0004】

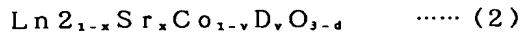
【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の特開平7-254418号公報に示された燃料電池では、固体電解質層と燃料極層との間の中間層により、固体電解質層と燃料極層との界面の接触抵抗を下げ、また特開平11-73976号公報に示された燃料電池のセルでは、インタコネクタと空気極層との間の緻密空気極層により、インタコネクタと空気極層との電氣的な接触面積を増大させて電気抵抗を低減しているけれども、空気極層における電圧降下が依然として大きく、空気極過電圧が高いため、未だ改善の余地があった。本発明の目的は、空気極層における電圧降下を小さくして空気極過電圧を低くすることにより、出力特性を向上することができる固体酸化物型燃料電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1に示すように、燃料極層13と空気極層14とにより電解質層16を挟持することによりセル12が構成された固体酸化物型燃料電池の改良である。その特徴ある構成は、電解質層16が次の一般式(1)で表される酸化物イオン伝導体であり、空気極層14が次の一般式(2)で表される酸化物イオン混合伝導体であって、電解質層16の空気極層14側の界面に中間層16aが形成されたところにある。

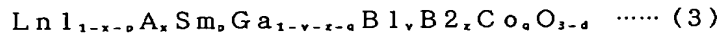


但し、Ln1はLa, Ce, Pr, Nd及びSmからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、AはSr, Ca及びBaからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、B1はMg, Al及びInからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、B2はCo, Fe, Ni及びCuからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、xは0.05~0.3であり、yは0.025~0.29であり、zは0.01~0.15であり、(y+z)は0.035~0.3であり、dは0.04~0.3である。

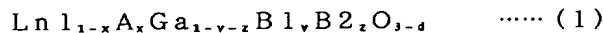


但し、Ln2はLa及びSmのいずれか一方又は双方の元素であり、DはFe及びCuのいずれか一方又は双方の元素であり、xは0.05~0.8であり、yは0~0.9であり、dは0.04~0.3である。

【0006】この請求項1に記載された固体酸化物型燃料電池では、電解質層16-空気極層14間の中間層1*



但し、Ln1はLa, Ce, Pr, Nd及びSmからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、AはSr, Ca及びBaからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、B1はMg, Al及びInからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、B2はCo, Fe, Ni及びCuからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、xは0.05~0.3であり、pは0~0.2であり、yは0.025~0.29であり、zは0.01~0.15であり、qは0~0.1であり、(y+z)は0.035~0.3であり、(p+q)は0.01~0.3であり、dは0.04~0.3である。



上記一般式(1)において、Ln1はランタノイド系希土類金属元素であり、La, Ce, Pr, Nd及びSmからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。Aはアルカリ土類金属であり、Sr, Ca及びBaからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。B1は非遷移金属であり、Mg, Al及びInからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。B2は遷移金属であり、Co, Fe, Ni及びCuからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。即ち、本発明の電解質層はランタノイド・ガレート(LnGaO_{3-d})を基本構造とし、これにアルカリ土類金属(A)、非遷移金属(B1)及び遷移金属(B2)の3種類の元素をドーピングした5元系(Ln+A+Ga+B1+B2)の複合酸化物である。

【0010】また一般式(1)で表される電解質層16はペロブスカイト型結晶構造を有し、ABO_{3-d}で示されるペロブスカイト型結晶構造のAサイトを上記一般式(1)のLn元素及びA元素が占め、BサイトをGa元

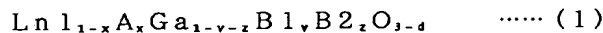
*6aの存在により空気極層14側での酸素分子のイオン化反応抵抗が低下するため、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。また中間層16aの存在により電解質層16と空気極層14との接触性が向上するため、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層14における電圧降下を小さくすることができるので、燃料電池11の出力特性を向上することができる。なお、本明細書において、「酸化物イオン伝導体」とは、電気伝導性の大部分を酸化物イオン伝導性が占める狭義の酸化物イオン伝導体を意味する。即ち、電子-イオン混合伝導体又は酸化物イオン混合伝導体と呼ばれる、電子伝導性及び酸化物イオン伝導性の両方が大きな割合を占める材料を除く。

【0007】また上記中間層16aの厚さは0.1~20μmであることが好ましい。更に上記中間層16aは次の一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

20※【0008】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を図面に基つて説明する。図1及び図2に示すように、固体酸化物型燃料電池11は水素ガス等の燃料に接する燃料極層13と、空気に接する多孔質の空気極層14と、燃料極層13と空気極層14との間に介装された電解質層16を備える。この燃料電池11は燃料極層13と空気極層14とにより電解質層16を挟持することによりセル12が構成される。また電解質層16の空気極層14側の界面には中間層16aが形成される。

【0009】上記電解質層16は次の一般式(1)で表される酸化物イオン伝導体である。



素、B1元素及びB2元素が占める。本来は3価金属が占めるAサイト及びBサイトの一部を2価金属(例えば、Aサイトを占める上記A元素、Bサイトを占める上記B1元素)及び遷移金属(Bサイトを占める上記B2元素)が占めることにより酸素空孔を生じ、この酸素空孔により酸化物イオン伝導性が現れる。従って、酸素原子数はこの酸素空孔の分だけ減少することになる。

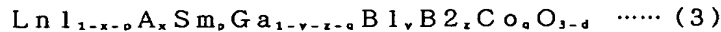
【0011】一般式(1)のxはA元素の原子比であり、0.05~0.3、好ましくは0.10~0.25の範囲に設定される。yはB1元素の原子比であり、0.025~0.29、好ましくは0.05~0.2の範囲に設定される。zはB2元素の原子比であり、0.01~0.15、好ましくは0.03~0.1の範囲に設定される。(y+z)は0.035~0.3、好ましくは0.10~0.25の範囲に設定される。xを0.05~0.3の範囲に限定したのは上記範囲を外れると電気伝導性が低下するためである。zを0.01~0.15の範囲に限定したのは、zが増大するほど電気伝導

性は高くなるが、イオン輸率（酸化物イオン伝導性の割合）が低下するため、上記範囲が最適な範囲となる。

$(y+z)$ を0.035~0.3の範囲に限定したのは、 $(y+z)$ が大きくなるにつれて電気伝導性が高くなるが、イオン輸率が低下するため、上記範囲が最適な範囲となる。

【0012】なお、 d は0.04~0.3の範囲に設定される。一般式（1）において酸素の原子比を $(3-d)$ で表示した（実際の酸素の原子比は3以下である。）が、これは酸素空孔の数が添加元素（A、B1及びB2）の種類のみならず、温度、酸素分圧、B2元素の種類及び量によっても変動し、酸素の原子比を正確に表示することが困難なためである。またB2元素として、Co、Fe、Ni又はCuを用いると、低温側（約650℃）でも高い電気伝導性を示す。

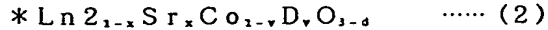
【0013】また空気極層14は次の一般式（2）で表される酸化物イオン混合伝導体である。 *



上記一般式（3）において、 Ln_1 は一般式（1）の Ln_1 と同様にLa、Ce、Pr、Nd及びSmからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Aは一般式（1）のAと同様にSr、Ca及びBaからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。B1は一般式（1）のB1と同様にMg、Al及びInからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、B2は一般式（1）のB2と同様にCo、Fe、Ni及びCuからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。

【0015】一般式（3）の x は一般式（1）の x と同様にA元素の原子比であり、0.05~0.3、好ましくは0.10~0.25の範囲に設定される。 y は一般式（1）の y と同様にB1元素の原子比であり、0.025~0.29、好ましくは0.05~0.2の範囲に設定される。 z は一般式（1）の z と同様にB2元素の原子比であり、0.01~0.15、好ましくは0.03~0.1の範囲に設定される。 $(y+z)$ は一般式（1）の $(y+z)$ と同様に0.035~0.3、好ましくは0.10~0.25の範囲に設定される。 x 、 y 、 z 及び $(y+z)$ を上記範囲に限定したのは、一般式（1）の場合と同様である。

【0016】一般式（3）の p はSm元素の原子比であり、0~0.2、好ましくは0.05~0.15の範囲に設定され、 q はCo元素の原子比であり、0~0.1、好ましくは0.01~0.07の範囲に設定される。 $(p+q)$ は0.01~0.3、好ましくは0.06~0.22の範囲に設定される。 p を0~0.2の範囲に限定したのは、0.2を越えると電気伝導性が低下するためであり、 q を0~0.1の範囲に限定したのは、0.1を越えるとイオン伝導性が低下するためである。 $(p+q)$ を0.01~0.3の範囲に限定したのは



上記一般式（2）において、 Ln_2 はランタノイド系希土類金属元素であり、La及びSmのいずれか一方又は双方の元素である。Dは遷移金属であり、Cu及びFeのいずれか一方又は双方の元素である。一般式（2）の x はSr元素の原子比であり、0.05~0.8、好ましくは0.25~0.55の範囲に設定される。 y はD元素の原子比であり、0~0.9、好ましくは0.20~0.80の範囲に設定される。 x を0.05~0.5の範囲に限定したのは上記範囲を外れると電気伝導性が低下するためである。 y を0~0.8の範囲に限定したのは、0.8を越えるとやはり電気伝導性が低下するためである。なお、 d は一般式（1）の d と同様に0.04~0.3の範囲に設定される。

【0014】また中間層16aは次の一般式（3）で表される化合物である。

は、0.01未満では空気極過電圧の減少が観られず、0.3を越えるとイオン伝導性が低下するためである。また中間層16aの厚さは0.1~20 μm の範囲に設定されることが好ましく、1~10 μm の範囲に設定されることが更に好ましい。中間層16aの厚さを0.1~20 μm の範囲に限定したのは、0.1 μm 未満では薄すぎて中間層としての役割を果たさず、20 μm を越えると厚すぎて抵抗損が増大するからである。

【0017】更に燃料極層13はNi等の金属により構成されたり、又はNi-YSZ等のサーメットにより構成されたり、或いはNiと一般式（4）で表される化合物との混合体により構成される。



上記一般式（4）において、CはSm、Gd、Y及びCeからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 m はC元素の原子比であり、0.05~0.4、好ましくは0.1~0.3の範囲に設定される。Niと一般式（4）で表される化合物との体積比は（95：5）~（20：80）、好ましくは（90：10）~（40：60）の範囲に設定される。なお、図2の符号18は導電性を有する白金からなる集電体であり、多孔質の空気極層14上面に接するように設けられる。

【0018】このように構成された固体酸化物型燃料電池の動作を説明する。燃料極層13に接するように水素を流通させ、空気極層14に接するように空気を流通させ、この状態で燃料極層13-空気極層14間に負荷を電氣的に接続すると、水素が燃料となりかつ空気が酸化剤となって、即ち燃料極層13が負極となりかつ空気極層14が正極となって、負荷に電流が流れる。このとき空気極層14側では酸素分子がイオン化されて O^{2-} となり、この酸化物イオンが酸化物イオン伝導体である電解質層16中を移動することが重要である。本発明では中

間層16aが電解質層16-空気極層14間に存在することにより、空気極層14側での酸素分子のイオン化反応抵抗が低下させられるので、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。また上記中間層16aの存在により、電解質層16と空気極層14との接触性が向上するので、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層14における電圧降下を小さくすることができるので、燃料電池11の出力特性を向上することができる。

【0019】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>図1に示すように、直径が20mm、厚さが30μmの燃料極層13と、直径が40mm、厚さが250μmの電解質層16と、直径が20mm、厚さが35μmの空気極層14とを積層して円板状のセル12を形成した。このセル12の電解質層16の空気極層14側の界面には厚さ0.2μmの中間層16aを形成した。なお、電解質層16は $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3.4}$ という組成を有する酸化物イオン伝導体であり、空気極層14は $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3.4}$ という組成を有する酸化物イオン混合伝導体であった。また中間層16aは $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3.4}$ という組成を有する化合物であり、燃料極層13はNiと $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_2$ という組成を有する化合物との混合体であった。上記燃料電池11のセル12を実施例1とした。

【0020】<実施例2>中間層の厚さが1μmであったことを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例2とした。

<実施例3>中間層の厚さが4μmであったことを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例3とした。

<実施例4>中間層の厚さが10μmであったことを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例4とした。

<実施例5>中間層の厚さが20μmであったことを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例2とした。

【0021】<比較例1>中間層が形成されなかったことを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例1とした。

<比較例2>中間層の厚さが50μmであったことを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例2とした。

10 <比較例3>中間層の厚さが100μmであったことを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例3とした。

【0022】<比較試験及び評価>図3に示すように、実施例1～5及び比較例1～3の各セル12の燃料極層13と空気極層14との間に第1回路21を接続し、この回路21に0.01Ωの抵抗体24、5Vの直流電源25、電流計26及び開閉スイッチ27を直列に接続した。また電解質層16の側面に参照極28を取付け、この参照極28と空気極層14との間に第2回路22を接続し、この第2回路22に第1電圧計31を接続した。更に燃料極層13と空気極層14との間に第3回路23を接続し、この第3回路23に第2電圧計32を接続した。上記第1回路21に電流密度が0.5A/cm²の電流を流し、この電流を約40n秒の間隔で通電及び遮断を繰返し、上記電流を遮断した直後に、時間に依存して減衰する空気極層14-参照極28間の電圧を第1電圧計31により測定した。即ちカレントインターラプシオン法によって第1電圧計31により空気極過電圧 V_1 を測定した。また電流密度が0.5A/cm²の電流を第1回路21に流したときの空気極層14-燃料極層13間の電圧を第2電圧計32により測定して、セル12の発電電力密度を測定した。上記測定結果を中間層16aの厚さ及び電流密度とともに表1に示す。

【0023】

【表1】

	中間層 の厚さ (μm)	電流 密度 (A/cm^2)	空気極 過電圧 (V)	空気極層－ 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm^2)
実施例 1	0.2	0.5	0.025	0.705	352.5
実施例 2	1	0.5	0.012	0.718	359
実施例 3	4	0.5	0.010	0.720	360
実施例 4	10	0.5	0.015	0.715	357.5
実施例 5	20	0.5	0.020	0.710	355
比較例 1	0	0.5	0.05	0.680	340
比較例 2	50	0.5	0.2	0.530	265
比較例 3	100	0.5	0.4	0.330	165

【0024】表1から明らかなように、中間層のない比較例1のセルや、中間層の比較的厚い比較例2及び3では、空気極過電圧が高く、かつ空気極層－燃料極層間の電圧及び発電電力密度が低かった。これらに対し実施例1～5では、空気極過電圧が低くなり、かつ空気極層－燃料極層間の電圧及び発電電力密度が高くなった。これにより実施例1～5の方が比較例1～3より空気極層における電圧降下が低くなり、燃料電池の出力特性が向上することが判った。

【0025】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、燃料極層と空気極層とにより電解質層を挟持することによりセルを構成し、電解質層が酸化物イオン伝導体であり、空気極層が酸化物イオン混合伝導体であって、電解質層の空気極層側の界面に中間層を形成したので、中間層の存在により空気極層側での酸素分子のイオン化反応抵抗が低下し、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。また中間層の存在により電解質層と空気極層との接触性が向上するため、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層*

*における電圧降下を小さくすることができるので、燃料電池の出力特性を向上することができる。また中間層の厚さを0.1～20 μm の範囲に設定したり、或いは中間層を一般式($\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Sm}_y\text{Ga}_{1-y-x}\text{B}_1\text{B}_2\text{Co}_z\text{O}_{3-d}$)で表される組成とすれば、上記効果をより顕著に奏することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施形態の固体酸化物型燃料電池を示す要部断面構成図。

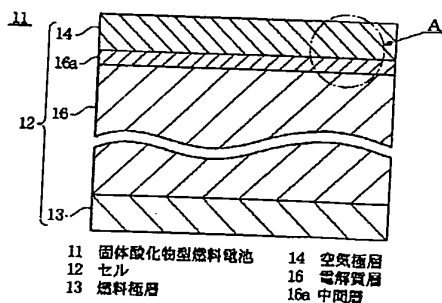
【図2】図1のA部拡大断面図。

【図3】その燃料電池の空気極過電圧等を評価するためのカレントインターラプション法の回路模式図。

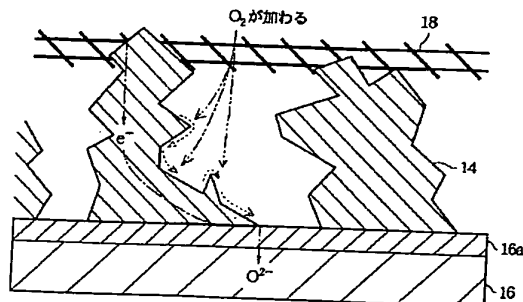
【符号の説明】

- 11 固体酸化物型燃料電池
- 12 セル
- 13 燃料極層
- 14 空気極層
- 16 電解質層
- 16a 中間層

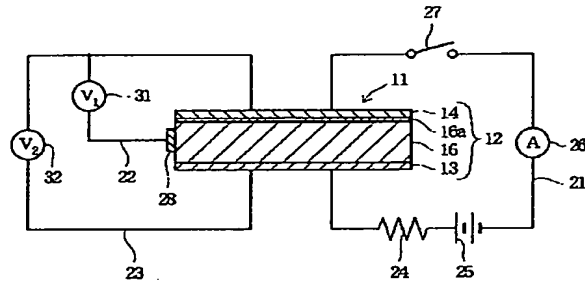
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 駒田 紀一
 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
 マテリアル株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA05 AC06 AD04
 5H018 AA06 AS03 EE13 HH03 HH05
 5H026 AA06 EE13 HH03 HH05